

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010 年 9 月 2 日(02.09.2010)

(10) 国際公開番号  
WO 2010/098386 A1

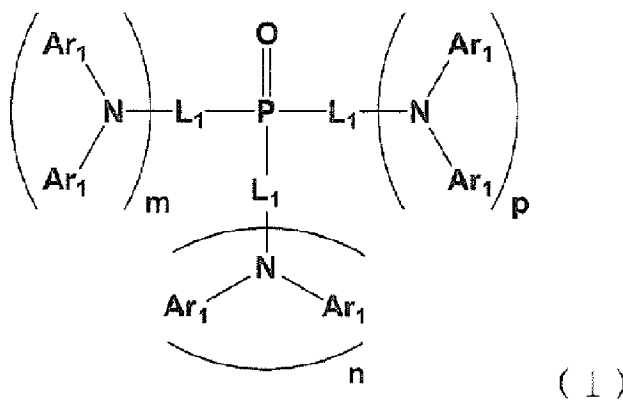
- (51) 国際特許分類:  
H01L 51/50 (2006.01) C07F 9/6558 (2006.01)  
C07F 9/58 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052966
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 25 日(25.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-046472 2009 年 2 月 27 日(27.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 甲斐 孝弘 (KAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 田中 秀輝 (TANAKA, Hideki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 須田 充

- (SUDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 山本 敏浩 (YAMAMOTO, Toshihiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 松本 めぐみ (MATSUMOTO, Megumi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外 (SASAKI, Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子



(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent element (organic EL element) which has a simple structure, improved luminous efficiency and sufficient driving stability. The organic EL element is obtained by laminating a positive electrode, an organic layer containing a phosphorescent layer, and a negative electrode on a substrate, and a phosphine oxide derivative represented by general formula (1) is contained in the phosphorescent layer, an electron transporting layer, a hole blocking layer or an exciton blocking layer. In general formula (1), L<sub>1</sub> represents a direct bond or a monovalent to trivalent aromatic group; and each Ar<sub>1</sub> represents an aromatic group. The two Ar<sub>1</sub>s bonded to one same nitrogen atom may form a nitrogen-containing heterocyclic ring, and may further form a fused ring together with the nitrogen-containing heterocyclic ring.

(57) 要約: 素子の発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ有機電界発光素子 (有機 EL 素子) を開示する。この有機 EL 素子は、基板上に、陽極、燐光発光層を含む有機層及び陰極が積層されてなり、燐光発光層、電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層中に、一般式 (1) で表されるホスフィンオキサイド誘導体を含有する。式 (1) 中、L<sub>1</sub> は直接結合又は 1 ~ 3 価の芳香族基であり、Ar<sub>1</sub> は芳香族基であるが、同一の窒素原子に結合している 2 つの Ar<sub>1</sub> は含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成してもよい。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称：有機電界発光素子**

### 技術分野

[0001] 本発明はホスフィンオキサイド誘導体を含む有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

### 背景技術

[0002] 一般に、有機電界発光素子（以下、有機EL素子という）は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、光を放出する現象を利用する。

[0003] 近年、有機薄膜を用いた有機EL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（以下、Alq3という）からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用化を目指して進められてきた。

[0004] また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用することにより、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、3～4倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度

しか得られなかった。また、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。近年では、特許文献1に挙げられるように発光の高効率化や長寿命化を目的にイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に研究が多数行われている。

[0005] 特許文献1：特表2003-515897号公報

特許文献2：特開2001-313178号公報

特許文献3：特開2003-317965号公報

特許文献4：特開2007-129206号公報

特許文献5：特開2002-063989号公報

特許文献6：特開2004-095221号公報

特許文献7：特開2004-204140号公報

特許文献8：W02007137725号公報

特許文献9：特開2008-244012号公報

[0006] 非特許文献1：Applied Physics Letters, 2003, 83, 569-571.

非特許文献2：Applied Physics Letters, 2003, 82, 2422-2424.

[0007] 高い発光効率を得るには、前記ドーパント材料と同時に、使用するホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物の4,4'-ジ(9-カルバゾリル)ビフェニル（以下、CBPという）が挙げられる。CBPはトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体（以下、Ir(ppy)<sub>3</sub>という）に代表される緑色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合に比較的良好な発光特性を示す。一方で、青色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合には十分な発光効率は得られない。これは、CBPの最低励起三重項状態のエネルギーレベルが、一般的な青色燐光発光材料のそれより低いために、青色燐光発光材料の三重項励起エネルギーがCBPに移動することに起因する。つまり、燐光ホスト材料は、燐光発光材料よりも高い三重項励起エネルギーを持つことで、燐光発光材料の三重項励起エネルギーを効果的に閉じ込め、その結果高い発光効率が達成

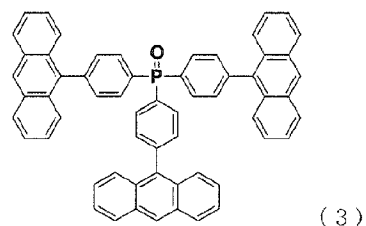
される。このエネルギー閉じ込め効果改善を目的として、非特許文献1ではCBPの構造改変により三重項励起エネルギーを向上させており、これによりビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, G2'] (ピコリナト)イリジウム錯体 (以下、Flrpicという) の発光効率を向上させている。また、非特許文献2では、1,3-ジ(9-カルバゾリル)ベンゼン (以下、mCPという) をホスト材料に用いることで、同様の効果により発光効率を改善している。しかしながら、これらの材料においては、特に耐久性の観点から実用上満足できるものではない。

[0008] また、高い発光効率を得るためには、バランスの良い両電荷 (正孔・電子) の注入輸送特性が必要となる。CBPは正孔輸送能に対して電子輸送能が劣るために、発光層中の電荷のバランスが崩れ、過剰の正孔は陰極側に流出し、発光層中の再結合確率の低下による発光効率低下を招く。更に、この場合、発光層の再結合領域は陰極側の界面近傍の狭い領域に限られるために、Alq3のようなIr(ppy)<sub>3</sub>に対して最低励起三重項状態のエネルギーレベルが低い電子輸送材料を用いた場合、ドーパントから電子輸送材料への三重項励起エネルギーの移動による発光効率低下も起こり得る。

[0009] 前述の例より、有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い三重項励起エネルギーを有し、かつ両電荷 (正孔・電子) 注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が求められることがわかる。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える材料が望まれるが、このような特性を実用レベルで満足する材料は未だ知られて無いのが現状である。

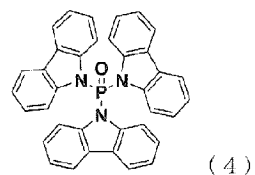
[0010] また、特許文献3～9においては、いくつかの特定のホスフィンオキサイド骨格を有する有機EL素子用化合物の開示がなされている。

[0011] 特許文献3では、以下のホスフィンオキサイド化合物 (化合物3) を燐光ホスト材料として使用した例が開示されている。



[0012] この化合物のように共役が大きく広がった構造を有している場合には、三重項励起エネルギーが低くなり、燐光発光材料の三重項励起エネルギーを効果的に閉じ込めることができない。また、正孔輸送性を持つ置換基を有していないことから、十分な正孔輸送能を有していないために発光層中での電荷のバランスが崩れ、再結合確率の低下を招く。そのため、これらの化合物を燐光ホスト材料として利用しても高い発光効率を得ることはできない。

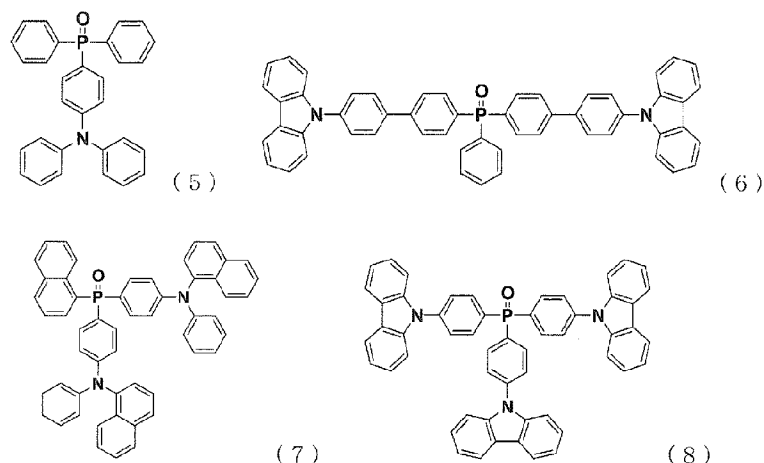
[0013] 特許文献4では、正孔輸送性を持つ置換基としてカルバゾリル基を有する、以下のホスフィンオキサイド化合物（化合物4）が有機EL素子用材料として開示されている。



[0014] しかしながら、該化合物は電子輸送能を担うホスフィンオキサイド基がその周辺をかさ高い3つのカルバゾリル基に囲まれていることにより、十分な電子輸送能を発揮できない。そのため、発光層中での電荷のバランスが崩れ、再結合確率の低下を招く。

[0015] 特許文献5～8では、正孔輸送性を持つ置換基としてジアリールアミノ基やカルバゾリル基を芳香族連結基で連結させたホスフィンオキサイド化合物が、蛍光ホスト材料、発光層に隣接する有機薄膜層用材料や電子輸送材料として開示されている。上記ホスフィンオキサイド化合物は式（5）～（8）で表される化合物5～化合物8である。

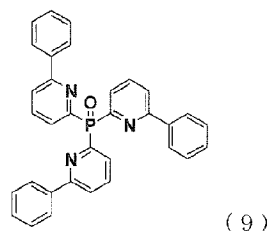
[0016]



[0017] これらの化合物を燐光発光層のホスト材料として使用した場合、正孔輸送性を有するジアリールアミノ基やカルバゾリル基と電子輸送能を担うホスフィンオキサイド基を芳香族連結基で連結することにより、発光層中での電荷のバランスが改善されているが、その発光効率は実用化には十分ではない。

[0018] また、特許文献9には複素環を置換基として有する以下のホスフィンオキサイド化合物（化合物9）がホスト材料として開示されている。

[0019]



[0020] しかしながら、上記の化合物は高い電子輸送性を有するものの正孔輸送性に乏しく、十分な正孔輸送能を有していないために発光層中での電荷のバランスが崩れ、再結合確率の低下を招く。そのため、これらの化合物を燐光ホスト材料として利用しても高い発光効率を得ることはできない。

[0021] 上述の通り、ホスフィンオキサイド化合物を有機EL素子用材料として利用する試みがいくつかの報告で開示されているが、実用レベルの発光効率と耐久性を示す燐光ホスト材料は未だ知られていないのが現状である。

## 発明の開示

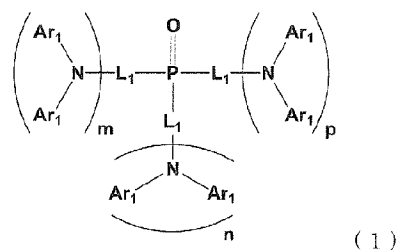
[0022] 有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機EL素子及びそれに適する化合物を提供することを目的とする。

[0023] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造のホスフィンオキサイド化合物を有機EL素子に使用することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0024] すなわち、正孔輸送性を有するジアリールアミン部位と、含窒素複素環連結基が直接結合したホスフィンオキサイドを持つ化合物が、バランスの良い良好な両電荷（正孔・電子）注入輸送特性を示すことを見出し、該化合物を有する有機EL素子が優れた特性を示すことを明らかにした。

[0025] 加えて、該化合物は良好な薄膜安定性と熱安定性を有することを見出し、該化合物を含む有機EL素子が、優れた駆動安定性を示す耐久性の高い素子であることを明らかにし、本発明を完成した。

[0026] 本発明は、基板上に、陽極、燐光発光層を含む有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、燐光発光層、電子輸送層、正孔阻止層及び励起子阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層中に、一般式（１）で表されるホスフィンオキサイド誘導体を含有することを特徴とする有機電界発光素子に関する。



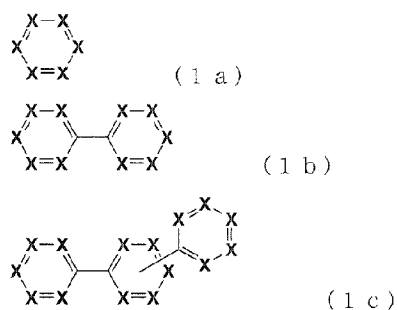
[0027] 式中、 $L_1$ は独立に直接結合又は下記式（１a）、（１b）又は（１c）で表される芳香族化合物から１～３個の水素を除いた１～３価の芳香族基を表すが、少なくとも１つの $L_1$ は直接結合ではない。



$Ar_1$ は、独立に炭素数6～20の芳香族炭化水素基又は炭素数3～20の芳香族複素環基であるが、同一の窒素原子に結合している2つの $Ar_1$ は、直接又は他の原子を介し結合して該窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成しても良く、上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は置換基を有しても良い。

$m$ 、 $n$ 及び $p$ は独立に0～2の整数であり、 $m+n+p$ は1～6である。

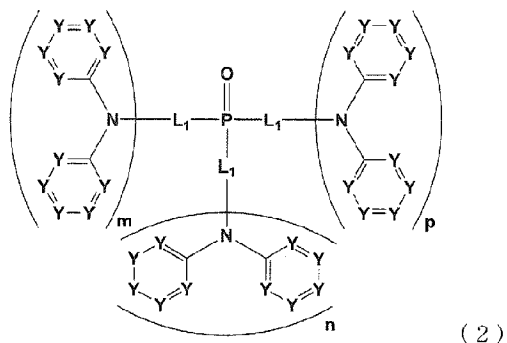
[0028]



[0029] 式(1 a)、(1 b)又は(1 c)において、 $X$ はそれぞれ独立して置換若しくは未置換のメチン又は窒素を表し、2価又は3価である場合、少なくとも1つは窒素である。 $X$ が置換メチンである場合、置換基はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～20のアリールオキシ基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基又は炭素数3～20の芳香族複素環基を表す。

[0030] 一般式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体の中でも、特に下記一般式(2)が好ましい化合物として挙げられる。

[0031]



[0032] 式中、 $Y$ はそれぞれ独立して置換若しくは未置換のメチン又は窒素を表す

。Yが置換メチンである場合、置換基はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～20のアリールオキシ基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、炭素数3～20の芳香族複素環基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基若しくは炭素数3～14の芳香族複素環基で置換されたアミノ基を表す。ここで、該アミノ基の窒素原子に結合している芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、直接又は他の原子を介し結合して該窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成しても良い。

また、 $L_1$ と結合する窒素に置換する2つの6員環芳香族炭化水素基又は含窒素6員環芳香族複素環基は、直接又は他の原子を介し結合して該 $L_1$ と結合する窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成しても良い。

$L_1$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $p$ は、それぞれ一般式(1)の $L_1$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $p$ と同意である。

[0033] 更に本発明は、上記のホスフィンオキサイド誘導体を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層である有機電界発光素子に関する。

### 図面の簡単な説明

[0034] [図1]有機EL素子の一例を示した断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0035] 本発明の有機EL素子は前記一般式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体を有機層中に含有する。有機層は陽極と陰極の間に設けられる層であり、発光層を必須の層として含み、その他必要により他の層を含む。

[0036] 一般式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体は、電子の注入輸送能を有する含窒素複素環が直接結合するホスフィンオキサイド( $L_1-P=O$ )と、正孔の注入輸送能を有する少なくとも1つの $NAr_1Ar_1$ を持つ。

[0037] 上記一般式(1)において、 $L_1$ は独立に直接結合又は上記式(1a)、(1b)又は(1c)で表される芳香族化合物から1～3個の水素を除いた1～3個の芳香族基を表すが、少なくとも1つの $L_1$ は直接結合ではない。上記

式 (1 a)、(1 b) 又は (1 c) の式 (1 b) に着目し、1つの6員環を A で表すと、この芳香族化合物は  $A_1-A_2$  となる。上記芳香族基が1価の芳香族基である場合は、 $-A_1-A_2$  となって一般式 (1) の  $N A_{r_1} A_{r_1}$  基の数を表す m、n 又は p は 0 となる。2価の芳香族基である場合は、 $-A_1-A_2-$  となって m、n 又は p は 1 となる。3価の芳香族基である場合は、 $-A_1-A_2<$  となって m、n 又は p は 2 となる。2価又は3価の場合、 $A_1$ 、 $A_2$  の少なくとも何れか一方は含窒素芳香環である。

[0038]  $L_1$  は、上記式 (1 a)、(1 b) 又は (1 c) で表される芳香族化合物から 1～3 個の水素を除いた 1～3 価の芳香族基を表すので、好ましい  $L_1$  は、上記芳香族化合物を説明することにより理解される。そこで、 $L_1$  を、上記式 (1 a)、(1 b) 又は (1 c) で表される芳香族化合物 (芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物) で説明すると次のような芳香族化合物が例示される。なお、式 (1 a)、(1 b) 又は (1 c) において、X はメチン又は窒素であり、メチンは置換メチンであってもよく、2価又は3価の場合、少なくとも1つは窒素である。

[0039] 好ましい芳香族炭化水素化合物の具体例としては、置換基を有しても良いベンゼン、ビフェニル又はターフェニルが挙げられる。より好ましくは、置換基を有しても良いベンゼンである。

[0040] 好ましい含窒素芳香族炭化水素化合物の具体例としては、置換基を有しても良いピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、又はこれらの複素環若しくはこれらの複素環とベンゼン環が合計で2個又は3個鎖状に連結した化合物が挙げられる。より好ましくは、置換基を有しても良いピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ビピリジン、ビピリミジン、ビトリアジン、又はフェニルピリジンである。

[0041] また、式 (1 a)、(1 b) 又は (1 c) において、X が置換メチンである場合、置換基はそれぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 3～20 のアリールオキシ基、炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3～20 の芳香族複素環基を表す。

- [0042] 炭素数 1～6 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が好ましく挙げられる。炭素数 1～6 のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が好ましく挙げられる。炭素数 3～20 のアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、ピリジルオキシ基、ピラジニルオキシ基、ピリミジニルオキシ基、ピリダジニルオキシ基、トリアジニルオキシ基等が好ましく挙げられる。
- [0043] 炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基等が好ましく挙げられる。炭素数 3～20 の芳香族複素環基の具体例としては、チオフェン、チアゾール、フラン、オキサゾール、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、フラザン、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、又はこれらの複素環若しくはこれらの複素環とベンゼン環が 2～4 個鎖状に連結した化合物から水素原子を 1 個除いてできる 1 価の基等が好ましく挙げられる。
- [0044] 一般式 (1) において、 $Ar_1$  は炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3～20 の芳香族複素環基であり、置換基を有しても、有しなくとも良い。 $Ar_1$  の好ましい具体例は、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ナフタレン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン又はナフチリジンから生じる 1 価の基が挙げられる。より好ましくはベンゼンである。同一の窒素原子に結合している 2 つの  $Ar_1$  は、直接又は他の原子を介し結合して該窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成してもよい。例えば、該窒素を含む含窒素複素環を形成し、その含窒素複素環に 2 つの  $Ar_1$  が縮合して、3 環以上の縮合環を形成してもよい。2 つの  $Ar_1$  が他の原子を介して結合する場合、該原子の具体例は、炭素、窒素、酸素、硫黄などが挙げられるが、好ましくは炭素、酸素である。また、2 つ

の  $Ar_1$  が直接又は他の原子を介し結合して窒素と共に含窒素複素環を形成する場合は、該含窒素複素環は5～6員環であることが好ましく、この環に2つの  $Ar_1$  に由来する芳香族環が縮合した構造である。すなわち、同一の窒素原子に結合している2つの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、該窒素原子を含む含窒素複素環を形成すると共に、それに縮合する芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を有する3環以上の縮合環となることが好ましい。好ましい縮合環には、カルバゾール環、アクリジン環、フェノキサジン環、ベンゾカルバゾール環等があり、より好ましくはカルバゾール環である。

[0045] 上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が置換基を有する場合、好ましい置換基は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～20のアリールオキシ基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、炭素数3～20の芳香族複素環基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基若しくは炭素数3～14の芳香族複素環基で置換されたアミノ基である。該アミノ基の窒素原子に結合している芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、直接又は他の原子を介し結合して該窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成しても良い。

[0046] 上記  $Ar_1$  の置換基の説明において、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基としては、 $L_1$  の  $X$  が置換メチンである場合の置換基の説明に記載した芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が好ましいものとして例示される。

[0047] 一般式(1)において、 $m$ 、 $n$  及び  $p$  は独立に0～2の整数であり、 $m+n+p$  は1～6である。

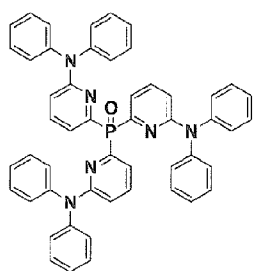
[0048] 上記一般式(2)で表される化合物は、一般式(1)で表される化合物に含まれるので、好ましい化合物と理解される。一般式(2)は、一般式(1)の  $Ar_1$  が6員環の芳香環に限定された構造である点で相違し、 $L_1$ 、 $m$ 、 $n$  及び  $p$  は、それぞれ一般式(1)の  $L_1$ 、 $m$ 、 $n$  及び  $p$  と同意である。

[0049] 上記一般式(2)において、 $Y$  はそれぞれ独立して置換若しくは未置換のメチン又は窒素を表す。 $Y$  が置換メチンである場合、置換基はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3

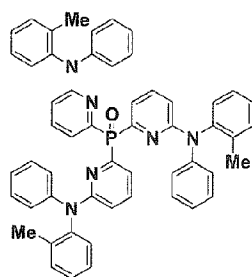
～20のアリールオキシ基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、炭素数3～20の芳香族複素環基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基若しくは炭素数3～14の芳香族複素環基で置換されたアミノ基を表す。ここで、該アミノ基の窒素原子に結合している芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、直接又は他の原子を介し結合して該窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成しても良い。また、 $L_1$ と結合する窒素に置換する2つの6員環は、直接又は他の原子を介し結合して該 $L_1$ と結合する窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成しても良い。この縮合環は、一般式(1)において、2つの $Ar_1$ が窒素を含む含窒素複素環と共に縮合して3環以上の縮合環を形成する場合と同様である。

[0050] 一般式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体の具体例を以下に示すが、本発明の有機EL素子に使用する材料はこれらに限定するものではない。なお、化学式に付された番号は化合物番号である。

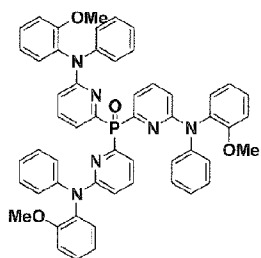
[0051]



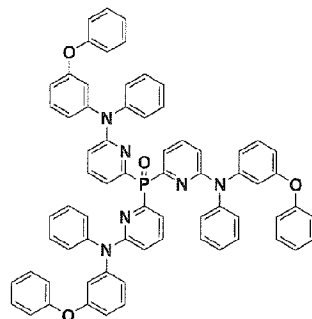
( 1 0 )



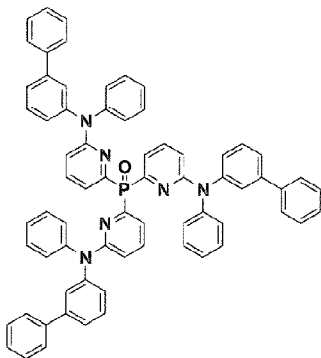
( 1 1 )



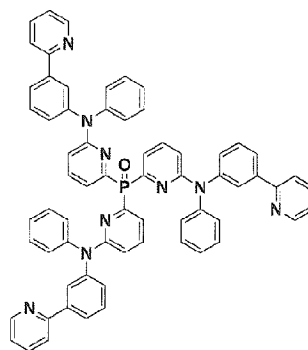
( 1 2 )



( 1 3 )

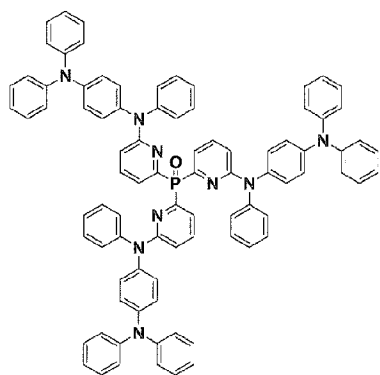


( 1 4 )

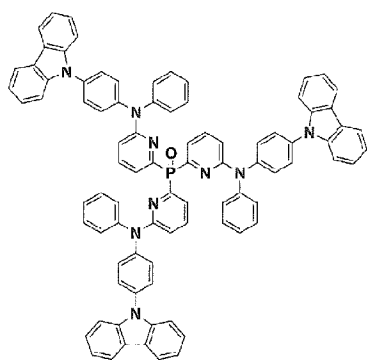


( 1 5 )

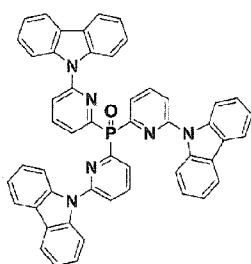
[0052]



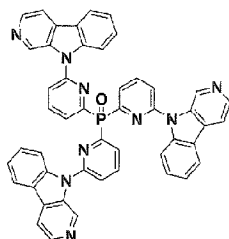
(16)



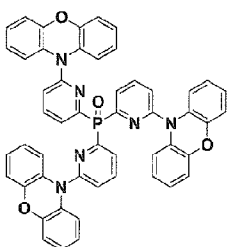
(17)



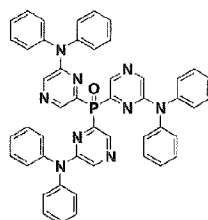
(18)



(19)



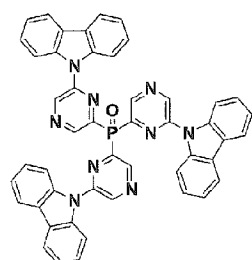
(20)



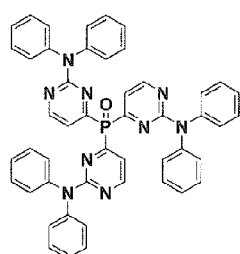
(21)

[0053]

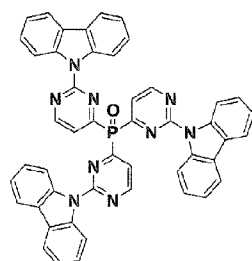




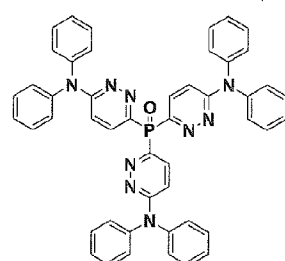
( 2 2 )



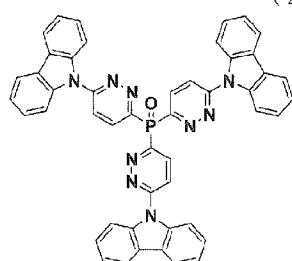
( 2 3 )



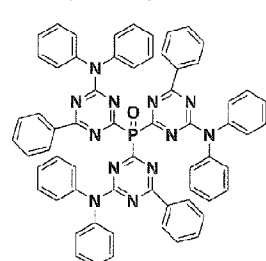
( 2 4 )



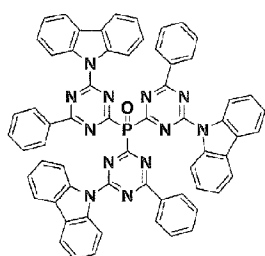
( 2 5 )



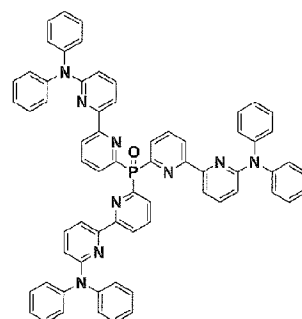
( 2 6 )



( 2 7 )

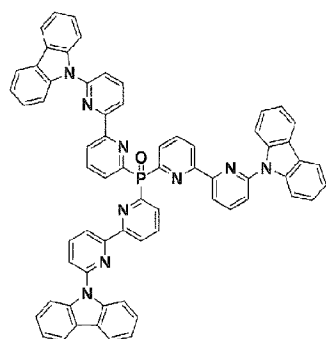


( 2 8 )

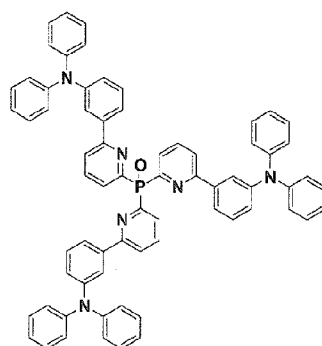


( 2 9 )

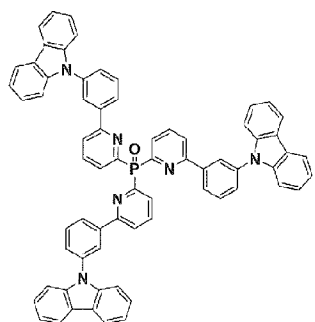
[0054]



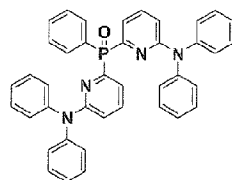
(30)



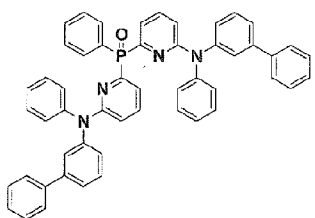
(31)



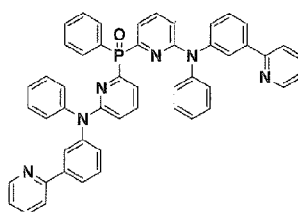
(32)



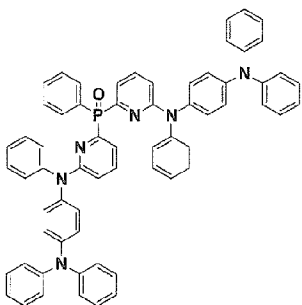
(33)



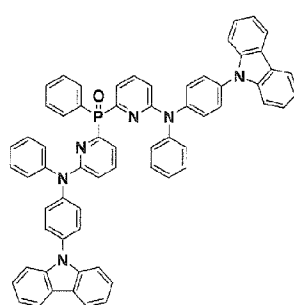
(34)



(35)

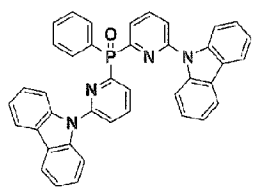


(36)

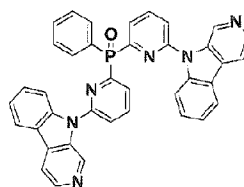


(37)

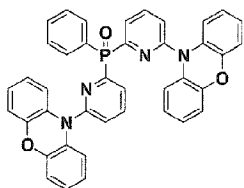
[0055]



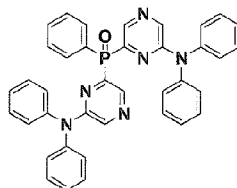
(38)



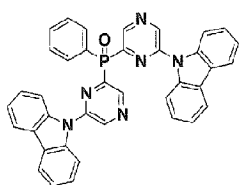
(39)



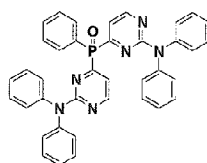
(40)



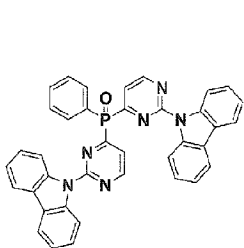
(41)



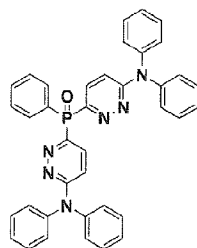
(42)



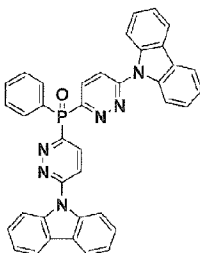
(43)



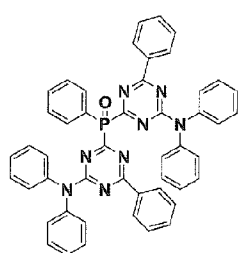
(44)



(45)

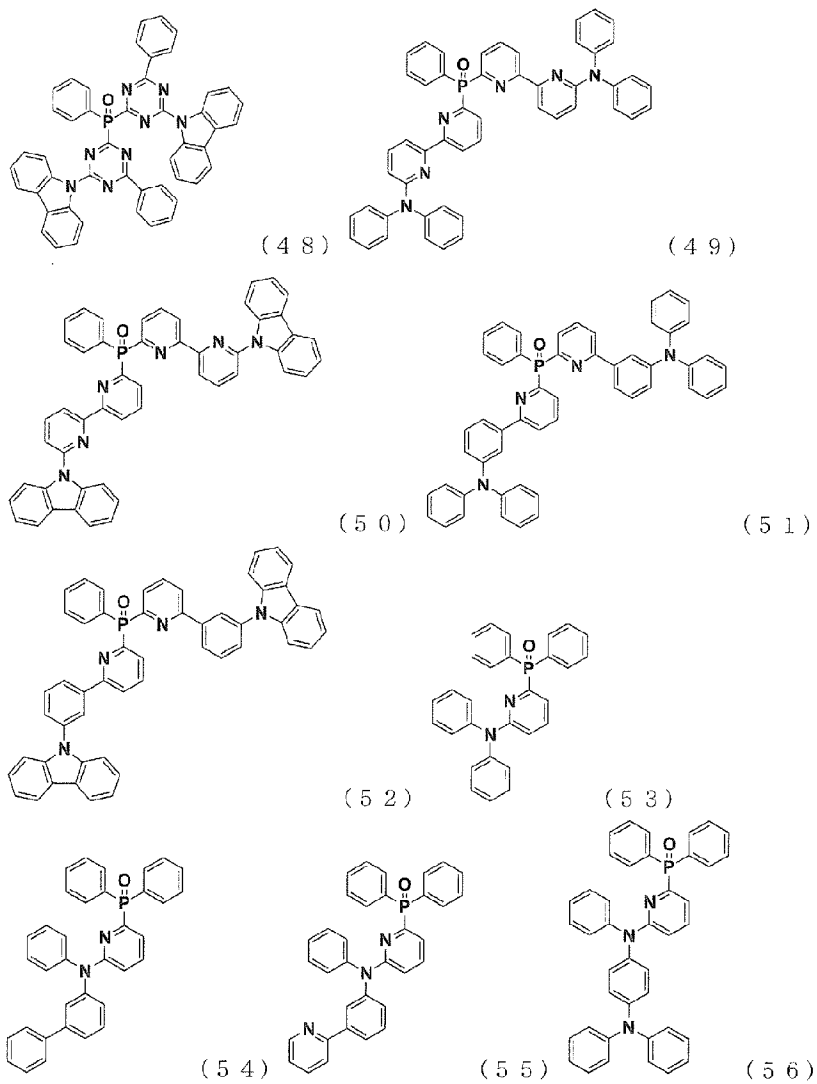


(46)

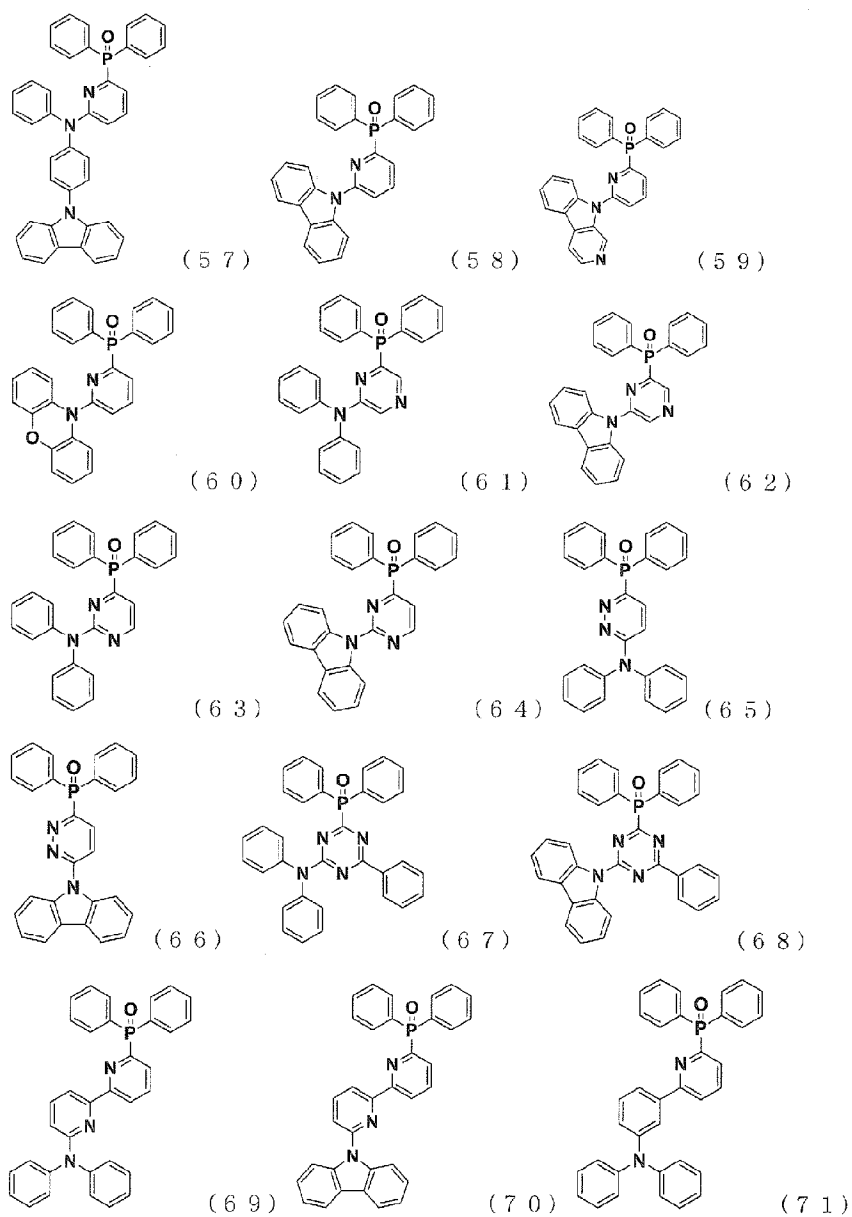


(47)

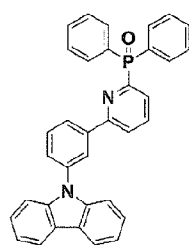
[0056]



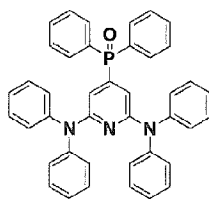
[0057]



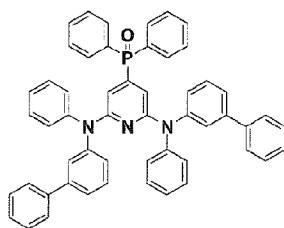
[0058]



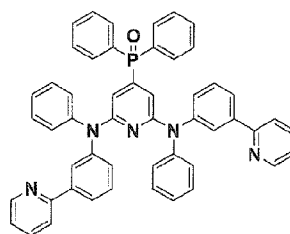
(72)



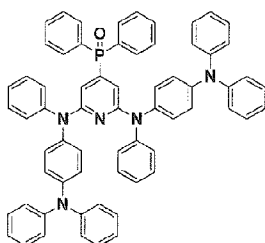
(73)



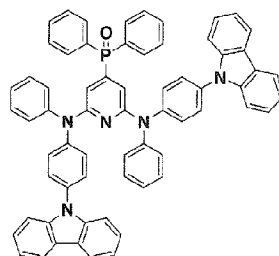
(74)



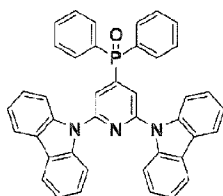
(75)



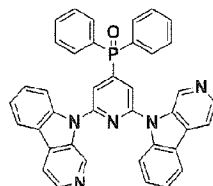
(76)



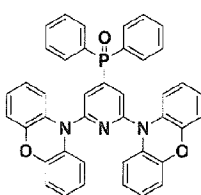
(77)



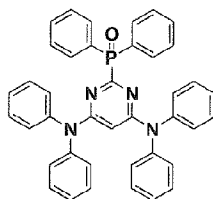
(78)



(79)

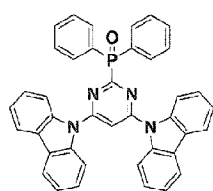


(80)

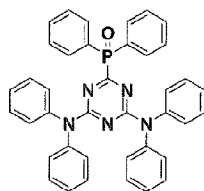


(81)

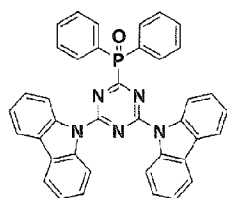
[0059]



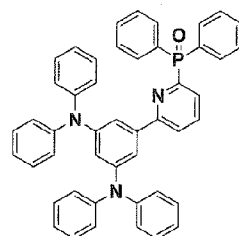
(82)



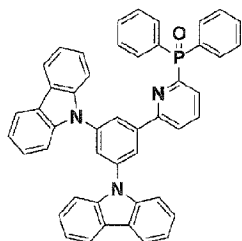
(83)



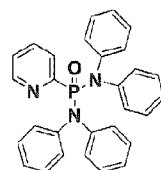
(84)



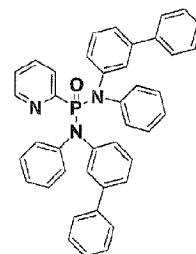
(85)



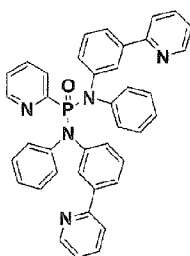
(86)



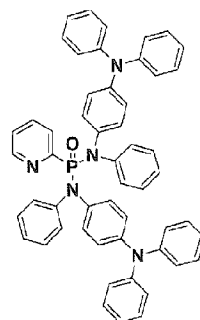
(87)



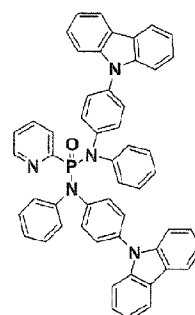
(88)



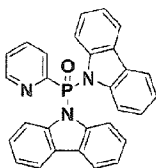
(89)



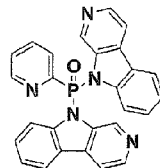
(90)



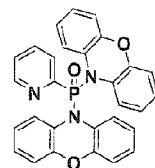
(91)



(92)

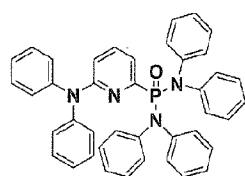


(93)

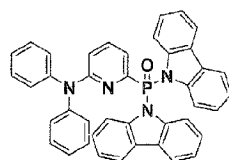


(94)

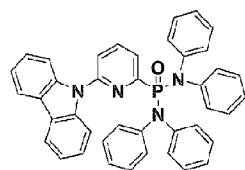
[0060]



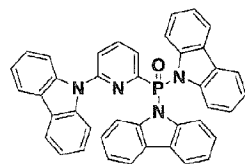
(95)



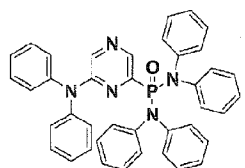
(96)



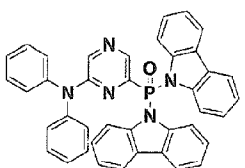
(97)



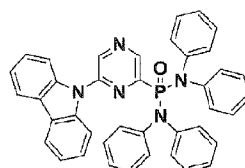
(98)



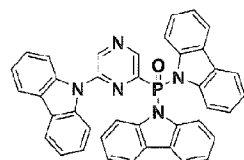
(99)



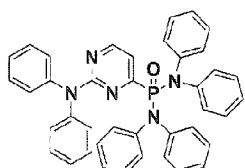
(100)



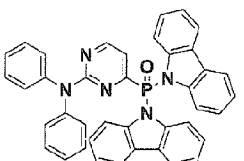
(101)



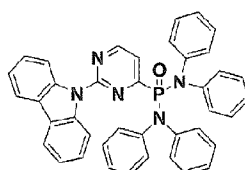
(102)



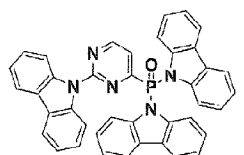
(103)



(104)



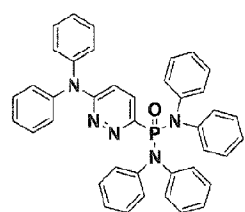
(105)



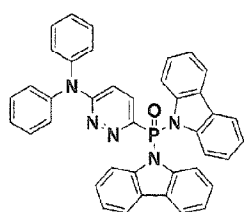
(106)

[0061]

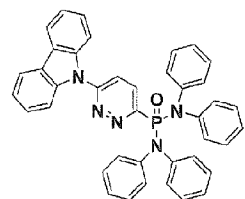




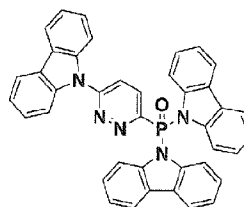
(107)



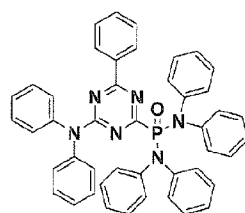
(108)



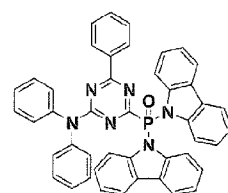
(109)



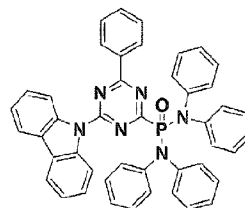
(110)



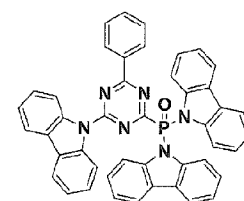
(111)



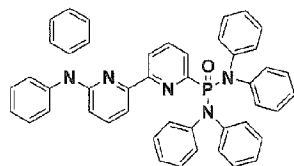
(112)



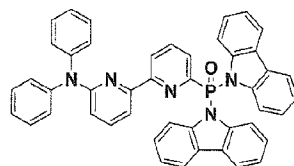
(113)



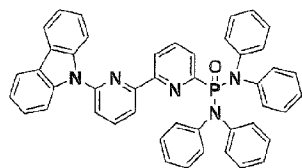
(114)



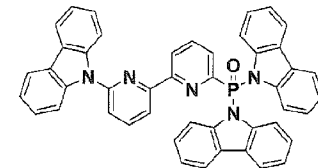
(115)



(116)

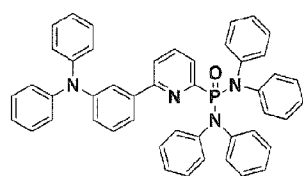


(117)

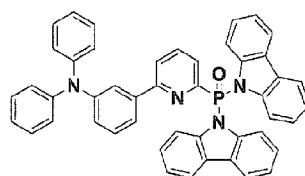


(118)

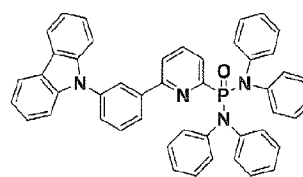
[0062]



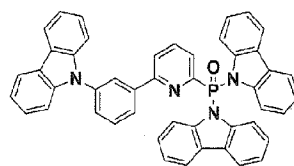
(119)



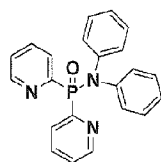
(120)



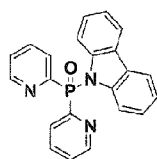
(121)



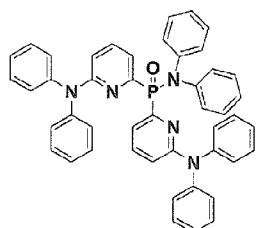
(122)



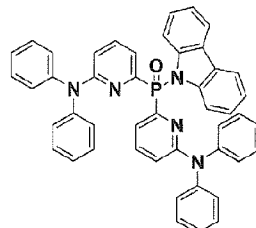
(123)



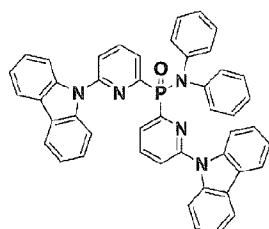
(124)



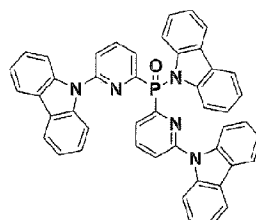
(125)



(126)

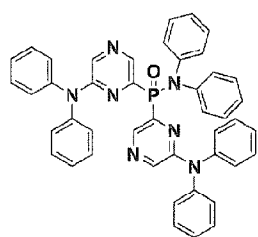


(127)

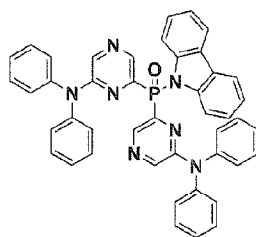


(128)

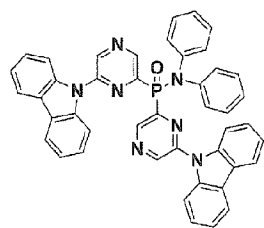
[0063]



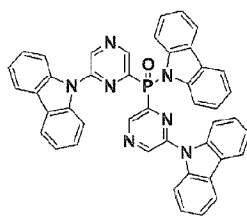
(129)



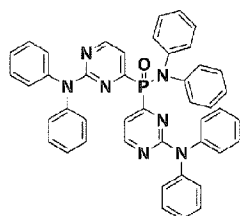
(130)



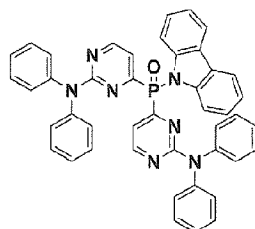
(131)



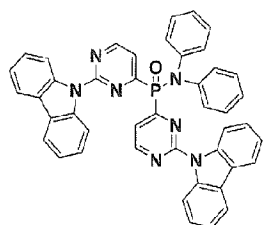
(132)



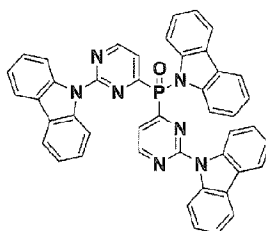
(133)



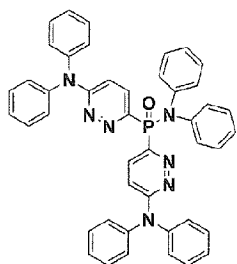
(134)



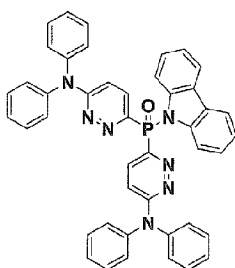
(135)



(136)

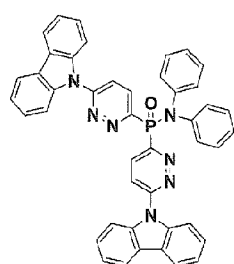


(137)

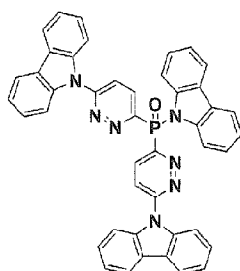


(138)

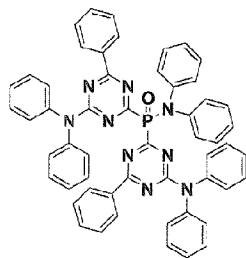
[0064]



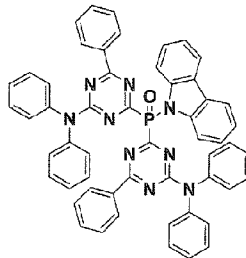
(139)



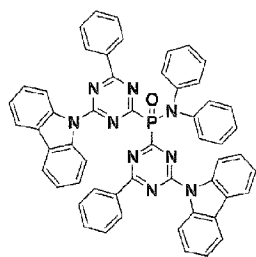
(140)



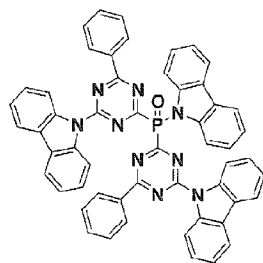
(141)



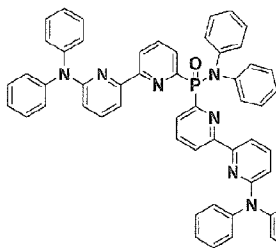
(142)



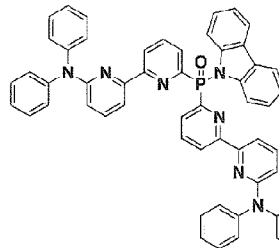
(143)



(144)

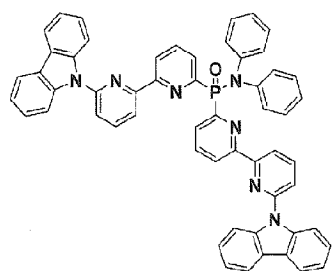


(145)

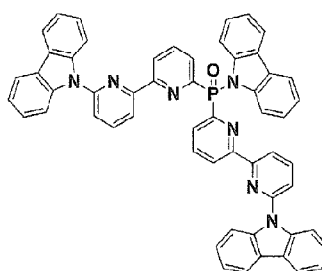


(146)

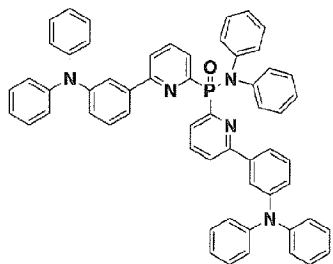
[0065]



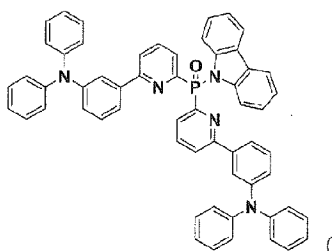
(147)



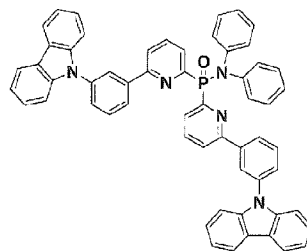
(148)



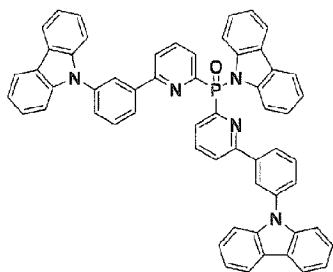
(149)



(150)



(151)



(152)

[0066] 本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を含む有機層を有する。ここで、発光層は燐光発光層である。本発明の有機EL素子は、発光層、電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層に上記のホスフィンオキサイド誘導体を含む。ホスフィンオキサイド誘導体は、好ましくは発光層に含有する。更に好ましくは、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有する。発光層に上記のホスフィンオキサイド誘導体を含まない場合は、電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層にこれを

含む。しかし、これらの層は必須の層ではないので、少なくとも1層を有し、その1層に上記のホスフィンオキサイド誘導体を含めばよい。

[0067] 次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造はこれに限定されない。

[0068] 図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表す。本発明の有機EL素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有してもよい。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

[0069] なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能である。この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

[0070] ー基板ー

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

[0071] ー陽極ー

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、C

u I、インジウムチンオキシド（ITO）、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（ $100\mu\text{m}$ 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に、膜厚は材料にもよるが、通常10～1000nm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

[0072] ー陰極ー

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極とし

てのシート抵抗は数百 $\Omega$ /□以下が好ましく、膜厚は通常10 nm $\sim$ 5  $\mu$ m、好ましくは50 $\sim$ 200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0073] また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

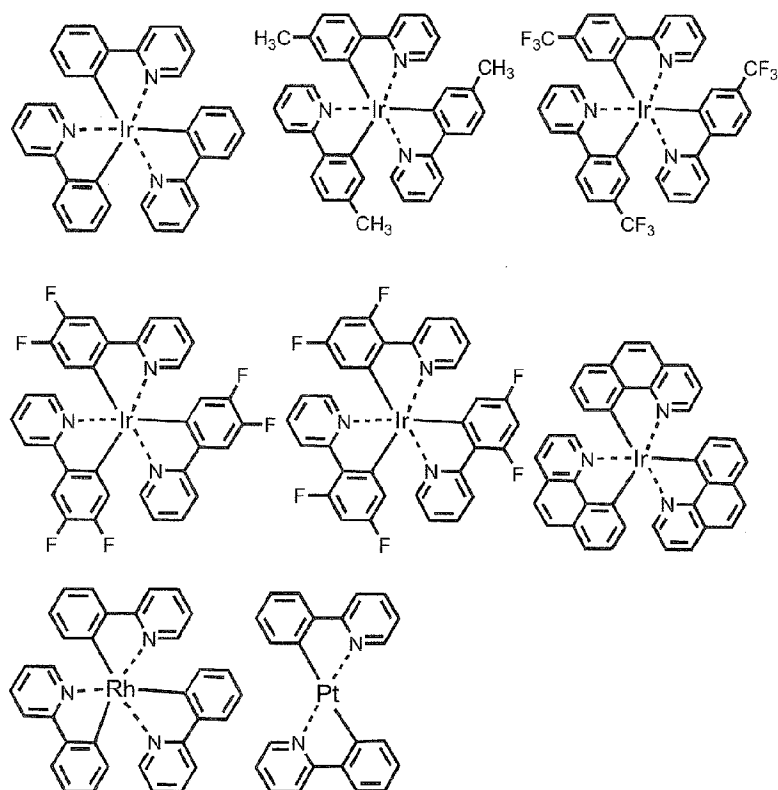
[0074] ー発光層ー

発光層は燐光発光層であり、燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記先行技術文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

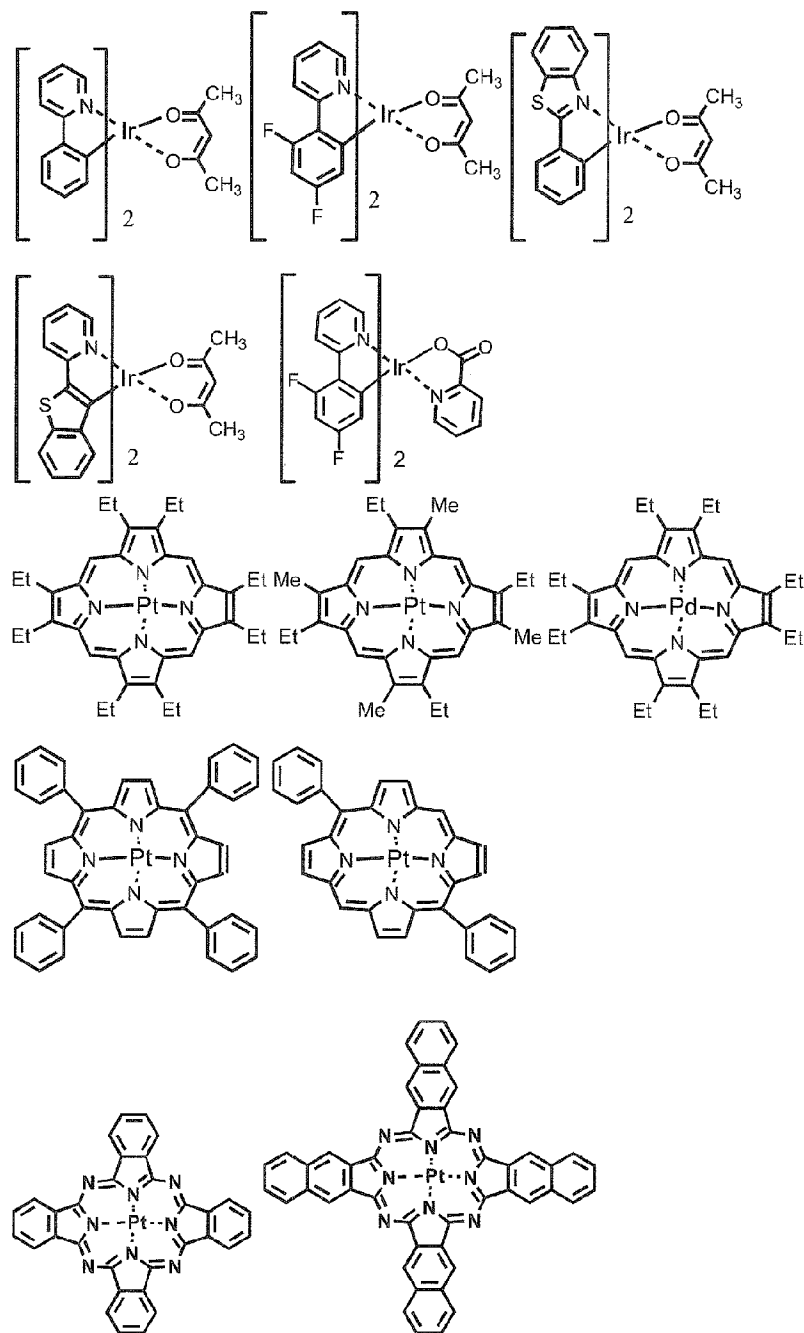
[0075] 好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)<sub>3</sub>等の錯体類、Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub>等の錯体類、Pt0Et<sub>3</sub>等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

[0076]





[0077]



[0078] 燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、5～10重量%の範囲にあることが好ましい。

[0079] 発光層におけるホスト材料としては、一般式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体を用いることが好ましい。しかし、該ホスフィンオキサイド誘導体を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使

用する材料はホスフィンオキサイド誘導体以外の他のホスト材料であってもよい。また、ホスフィンオキサイド誘導体と他のホスト材料を併用してもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

[0080] 上記他のホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

[0081] このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

[0082] ー注入層ー

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。

注入層は必要に応じて設けることができる。

[0083] ー正孔阻止層ー

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0084] 正孔阻止層には一般式（１）で表されるホスフィンオキサイド誘導体を用いることが好ましいが、ホスフィンオキサイド誘導体を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

[0085] ー電子阻止層ー

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。電子阻止層の材料としては、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。本発明に係る電子阻止層の膜厚は好ましくは３～１００nmであり、より好ましくは５～３０nmである。

[0086] ー励起子阻止層ー

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

[0087] 励起子阻止層には一般式（１）で表されるホスフィンオキサイド誘導体を用いることが好ましいが、ホスフィンオキサイド誘導体を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の材料を用いてもよい。

[0088] 公知の励起子阻止材料としては、例えば、1,3-ジ(9-カルバゾリル)ベンゼン(mCP)や、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)(BAIq)が挙げられる。

[0089] —正孔輸送層—

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0090] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

[0091] —電子輸送層—

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0092] 電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には本発明に係る一般式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オ

キサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

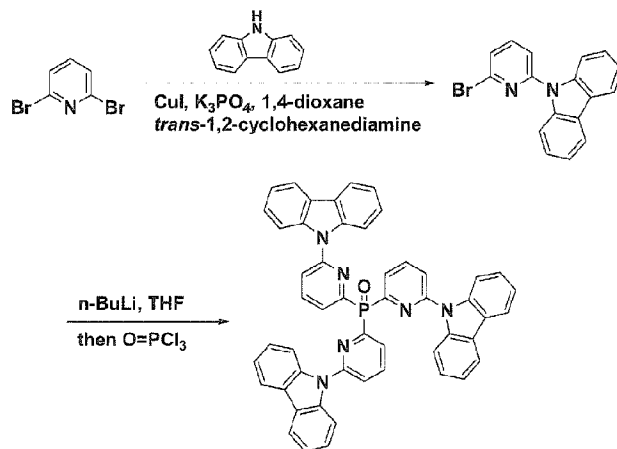
[0093] 一般式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体は、電子輸送性の材料として優れるため、発光層、電子輸送層、正孔阻止層又は励起子阻止層に含まれることがよい。

[0094] 本発明の有機EL素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれであってもよい。本発明の有機EL素子は、燐光発光を利用するため、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高かつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

## 実施例

[0095] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

[0096] 合成例 1



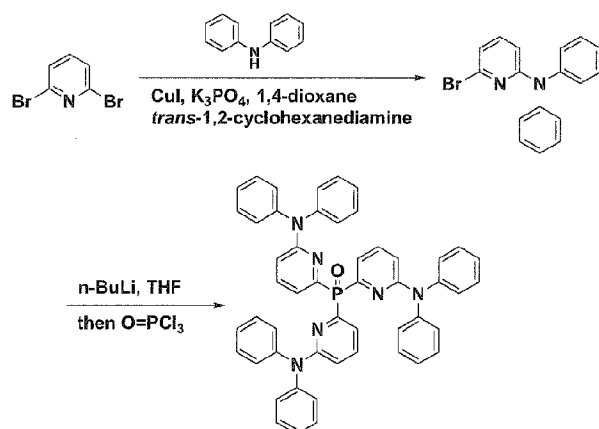
[0097] トリス(6-(9-カルバゾリル)-2-ピリジル)ホスフィンオキシド(化合物18)の合成

窒素雰囲気下、2,6-ジブロモピリジン14.2 g (0.060 mol)、カルバゾール5.0 g (0.036 mol)、よう化銅(I) 0.17 g (0.0019 mol)、リン酸三カリウム31.8 g (0.15 mol)と脱水1,4-ジオキサン300 mlを室温で攪拌しながら、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン1.0 g (0.0088 mol)を加えた後に、100℃で加熱還流しながら6時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、無機塩をろ別し、溶媒を減圧留去した。残渣をジクロロメタン200 mlに溶解し、蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣を、メタノールを用いて加熱リスラリーにより精製を行い、9-(6-ブロモ-2-ピリジル)カルバゾール8.2 gを得た。

[0098] 窒素雰囲気下、9-(6-ブロモ-2-ピリジル)カルバゾール2.0 g (0.0062 mol)の脱水THF 10 ml溶液に、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.66 mol/l) 4.5 ml (0.0075 mol)を-60℃で加えた。-60℃で1時間攪拌した後に、リン酸トリクロリド0.317 g (0.0021 mol)の脱水THF 5 mlの溶液を-60℃で滴下した。反応溶液を室温で3時間攪拌した後に、飽和塩化アンモニウム水溶液20 mlを加えた。この溶液を濃縮した後に、ジクロロメタン(2 × 50 ml)で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン / 酢酸エチル = 1)で精製した。更に、メタノールを用いて加熱リスラリーにより精製を行い、(化合物18) 0.93 gを得た。

融点299℃、APCI-TOFMS, m/z 777 [M+H]<sup>+</sup>

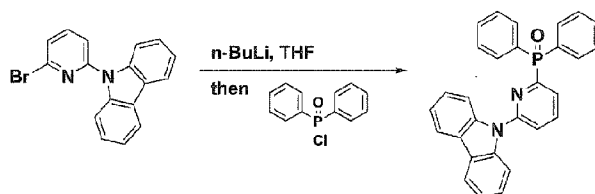
[0099] 合成例 2



[0100] トリス(6-(N,N-ジフェニルアミノ)-2-ピリジル)ホスフィンオキシド (化合物 10) の合成

2,6-ジブロモピリジンとジフェニルアミンから、合成例 1 と同様にして化合物 10 を合成した。

[0101] 合成例 3



[0102] (6-(9-カルバゾリル)-2-ピリジル)ジフェニルホスフィンオキシド (化合物 58) の合成

9-(6-ブロモ-2-ピリジル)カルバゾールとジフェニルホスフィン酸クロリドから、合成例 1 と同様にして化合物 58 を合成した。

[0103] 比較例 1

膜厚110 nmの酸化インジウムスズ(ITO)からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層として、銅フタロシアニン(CuPC)を30 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層として4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)を80 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層



のホスト材料として1,3-ジ(9-カルバゾリル)ベンゼン(mCP)と青色発光材料であるイリジウム錯体[イリジウム(III)ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジネート-N,C2']ピコリネート](Flrpic)とを異なる蒸着源から、共蒸着し、35 nmの厚さに発光層を形成した。Flrpicの濃度は8.0 %であった。次に、電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(III)(Alq3)を25 nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5 nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を170 nmの厚さに形成し、図1に示す素子構成例の陰極と電子輸送層の間に、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。

[0104] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表1のような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧、及び視感発光効率 $2.5 \text{ mA/cm}^2$ 、輝度半減寿命は $5.0 \text{ mA/cm}^2$ での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は470 nmであり、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。

#### [0105] 実施例 1

比較例1における発光層のホスト材料として、(化合物18)を用いた以外は比較例1と同様にして有機EL素子を作成した。素子発光スペクトルの極大波長は470 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。表1に発光特性を示す。

#### [0106] 実施例 2

比較例1における発光層のホスト材料として、(化合物10)を用いた以外は比較例1と同様にして有機EL素子を作成した。素子発光スペクトルの極大波長は470 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。表1に発光特性を示す。

#### [0107] 実施例 3

比較例1における発光層のホスト材料として、(化合物58)を用いた以外は比較例1と同様にして有機EL素子を作成した。素子発光スペクトルの

極大波長は470 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。

表 1 に発光特性を示す。

[0108] 比較例 2

比較例 1 における発光層のホスト材料として、（化合物 8）を用いた以外は比較例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。素子発光スペクトルの極大波長は470 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。表 1 に発光特性を示す。

[0109] 比較例 3

比較例 1 における発光層のホスト材料として、（化合物 9）を用いた以外は比較例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。素子発光スペクトルの極大波長は470 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。表 1 に発光特性を示す。

[0110] [表1]

	発光層 ホスト材料	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)	輝度半減寿命 (hrs)
実施例 1	化合物 1 8	1314	9.5	4.3	132
実施例 2	化合物 1 0	1231	9.5	4.1	120
実施例 3	化合物 5 8	1180	9.4	3.9	146
比較例 1	mCP	875	13.2	2.1	53
比較例 2	化合物 8	984	9.8	3.2	84
比較例 3	化合物 9	958	10.2	3.0	69

[0111] 実施例 4

比較例 1 における電子輸送層の材料として、（化合物 1 8）を用いた以外は比較例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。素子発光スペクトルの極大波長は470 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。表 2 に発光特性を示す。

[0112]

[表2]

	電子輸送層 材料	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)	輝度半減寿命 (hrs)
実施例 4	化合物 1 8	1063	9.1	3.7	88
比較例 1	Alq3	875	13.2	2.1	53

## [0113] 実施例 5

比較例 1 において、発光層を形成した後に励起子阻止層の材料として（化合物 1 8）を 10 nm の厚さに形成し、電子輸送層の材料として Alq3 を 15 nm の厚さに形成した以外は比較例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。得られた有機 EL 素子は、図 1 に示す有機 EL 素子において、発光層と電子輸送層の間に、励起子阻止層が追加された層構成を有する。素子発光スペクトルの極大波長は 470 nm であり、Flrpic からの発光が得られていると同定された。表 3 に発光特性を示す。

## [0114] [表3]

	励起子阻止層 材料	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)	輝度半減寿命 (hrs)
実施例 5	化合物 1 8	1109	9.8	3.6	79
比較例 1	なし	875	13.2	2.1	53

## 産業上の利用の可能性

[0115] 本発明の有機 EL 素子に用いるホスフィンオキサイド誘導体のフロンティア軌道に着目すると、最低空軌道（LUMO）は含窒素複素環が直接結合するホスフィンオキサイド基、すなわち  $L_1-P=O$  で示される部位に大きく拡がっている。そのため、分子間での電子の授受が容易になり、高い電子輸送性を有する。一方で最高被占軌道（HOMO）は分子の外側にある  $NAr_1Ar_1$  上に存在しており、分子間での正孔の授受を容易にしている。その結果、該化合物はバランスの良い優れた両電荷の注入輸送特性を示す。

[0116] ジアリールアミンとホスフィンオキサイドを併せ持つ化合物は、ホスフィンオキサイドと直接結合する含窒素複素環を有することで電子注入輸送性が改善され、かつ良好な正孔注入輸送特性が維持されるために、該化合物を燐光ホスト材料として有機EL素子に使用した場合、素子の駆動電圧が低減され、発光層中の電荷のバランスが良好になることから、正孔と電子の再結合領域が広くなり、発光効率が向上する。更に、この燐光ホスト材料はドーパントの最低励起三重項状態のエネルギーを閉じ込めるのに十分高い最低励起三重項状態のエネルギーを有しているために、ドーパントからホスト分子への三重項励起エネルギーの移動を効果的に抑えることができる。以上の点から、本発明の有機EL素子は低電圧駆動かつ高い発光効率が達成される。

[0117] 該化合物を電子輸送層又は正孔阻止層の材料として使用した場合には、その良好な電子注入輸送特性から、素子の駆動電圧の低減、ならびに発光効率の向上をもたらす。

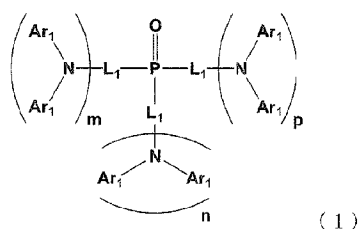
また、ホスフィンオキサイド誘導体はドーパントの最低励起三重項状態のエネルギーを閉じ込めるのに十分高い最低励起三重項状態のエネルギーを有しているために、励起子阻止層の材料として用いるとドーパントから隣接する該化合物を含む層への三重項励起エネルギーの移動を効果的に抑えることができ、高い発光効率を得ることができる。

加えて、ホスフィンオキサイド誘導体は良好なアモルファス特性と高い熱安定性を示し、また電気化学的に安定であることから、駆動寿命が長く、耐久性の高い有機EL素子を実現した。

[0118] 本発明による有機EL素子は、発光特性、駆動寿命ならびに耐久性において、実用上満足できるレベルにあり、フラットパネルディスプレイ（携帯電話表示素子、車載表示素子、OAコンピュータ表示素子やテレビ等）、面発光体としての特徴を生かした光源（照明、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板や標識灯等への応用において、その技術的価値は大きいものである。

## 請求の範囲

[請求項1] 基板上に、陽極、燐光発光層を含む有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、燐光発光層、電子輸送層、正孔阻止層及び励起子阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層中に、一般式（１）で表されるホスフィンオキサイド誘導体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。



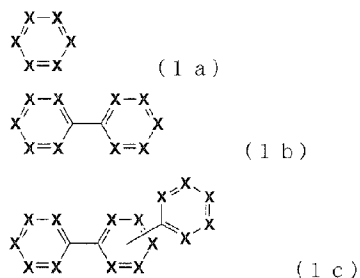
式中、 $L_1$ は独立に直接結合又は下記式（１a）、（１b）又は（１c）で表される芳香族化合物から１～３個の水素を除いた１～３価の芳香族基を表すが、少なくとも１つの $L_1$ は直接結合ではない。

$Ar_1$ は、独立に炭素数６～２０の芳香族炭化水素基又は炭素数３～２０の芳香族複素環基であるが、同一の窒素原子に結合している２つの $Ar_1$ は、直接又は他の原子を介し結合して該窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成してもよく、また前記芳香族炭化水素又は芳香族複素環基は置換基を有してもよい。

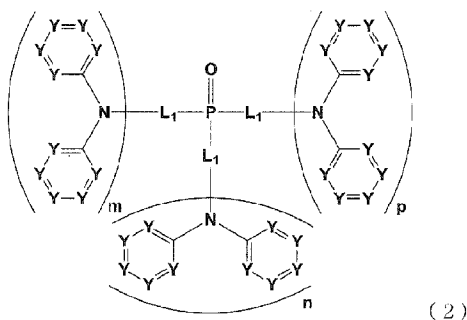
$m$ 、 $n$ 及び $p$ は独立に０～２の整数であり、 $m+n+p$ は１～６である。

また、式（１a）、（１b）又は（１c）において、 $X$ はそれぞれ独立して置換若しくは未置換のメチン又は窒素を表し、 $L_1$ が２価又は３価の芳香族基である場合少なくとも１つは窒素である。 $X$ が置換メチンである場合、置換基はそれぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数３～２０のアリーールオキシ基、炭素数６～２０の芳香族炭化水素基又は炭素数３～２０の芳

香族複素環基を表す。



[請求項2] 一般式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体が、一般式(2)で表されるホスフィンオキサイド誘導体である請求項1に記載の有機電界発光素子。



式中、Yはそれぞれ独立して置換若しくは未置換のメチン又は窒素を表す。Yが置換メチンである場合、置換基はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～20のアリールオキシ基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、炭素数3～20の芳香族複素環基、又は炭素数6～14の芳香族炭化水素基若しくは炭素数3～14の芳香族複素環基で置換されたアミノ基を表す。ここで、該アミノ基の窒素原子に結合している芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、直接又は他の原子を介し結合して該窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成しても良い。

また、L<sub>1</sub>と結合する窒素に置換する2つの6員環芳香族炭化水素基又は含窒素6員環芳香族複素環基は、直接又は他の原子を介し結合

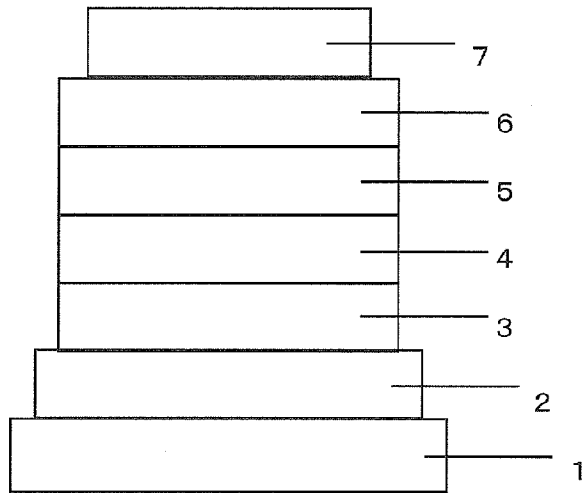
して該 $L_1$ と結合する窒素を含む含窒素複素環を形成し、該含窒素複素環と共に縮合して縮合環を形成しても良い。

$L_1$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $p$ は、一般式(1)と同意である。

[請求項3]       ホスフィンオキサイド誘導体を含む層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層である請求項1に記載の有機電界発光素子。

[請求項4]       ホスフィンオキサイド誘導体を含む層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層である請求項2に記載の有機電界発光素子。

[図1]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052966

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50 (2006.01) i, C07F9/58 (2006.01) i, C07F9/6558 (2006.01) i, C09K11/06 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50-51/56, C07F9/58, C07F9/6558, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAplus (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	E.Polikarpov et al. 'Emission zone control in blue organic electrophosphorescent devices through chemical modification of host materials.' Appl.Phys.Lett. 2010.02.04, Vol.96, p.053306-2.	1-4
P, A	WO 2009/118087 A1 (MERCK PATENT GMBH), 01 October 2009 (01.10.2009), page 59, lines 25 to 35 & DE 102008015526 A	1-4
A	JP 2008-244013 A (Fujifilm Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraphs [0056], [0057] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"Q" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
21 April, 2010 (21.04.10)

Date of mailing of the international search report  
11 May, 2010 (11.05.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-73581 A (Toray Industries, Inc.), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraph [0039] (Family: none)	1-4
P, A	WO 2009/136586 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0039] to [0042] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07F9/58(2006.01)i, C07F9/6558(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. H01L51/50-51/56, C07F9/58, C07F9/6558, C09K11/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>           日本国実用新案公報            日本国公開実用新案公報            日本国実用新案登録公報            日本国登録実用新案公報         </div> <div>           1 9 2 2 - 1 9 9 6 年            1 9 7 1 - 2 0 1 0 年            1 9 9 6 - 2 0 1 0 年            1 9 9 4 - 2 0 1 0 年         </div> </div>			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
P、X	E.Polikarpov et al.' Emission zone control in blue organic electrophosphorescent devices through chemical modification of host materials. ' Appl.Phys.Lett. 2010.02.04, Vol.96, p.053306-2.	1-4	
P、A	WO 2 0 0 9 / 1 1 8 0 8 7 A 1 (MERCK PATENT GMBH) 2 0 0 9 . 1 0 . 0 1 , page59 line25-line35 & DE 1 0 2 0 0 8 0 1 5 5 2 6 A	1-4	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行口若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 1 . 0 4 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 1 1 . 0 5 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中山 佳美 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1	2 0 3 9 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	J P 2 0 0 8 - 2 4 4 0 1 3 A (富士フイルム株式会社) 2 0 0 8 . 1 0 . 0 9、段落【0 0 5 6】、【0 0 5 7】 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 2 0 0 6 - 7 3 5 8 1 A (東レ株式会社) 2 0 0 6 . 0 3 . 1 6、段落【0 0 3 9】 (ファミリーなし)	1-4
P、A	WO 2 0 0 9 / 1 3 6 5 8 6 A 1 (新日鐵化学株式会社) 2 0 0 9 . 1 1 . 1 2、段落【0 0 3 9】乃至【0 0 4 2】 (ファミリーなし)	1-4